

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08133702 A**

(43) Date of publication of application: **28.05.96**

(51) Int. Cl.

**C01B 3/58**  
**B01J 23/38**  
**C01B 31/20**  
**H01M 8/06**

(21) Application number: **06288613**

(22) Date of filing: **31.10.94**

(71) Applicant: **AQUEOUS RES:KK AISIN AW  
CO LTD**

(72) Inventor: **SHIRAISHI KOICHI  
FURUTA AKIKO  
SATO MITSURU**

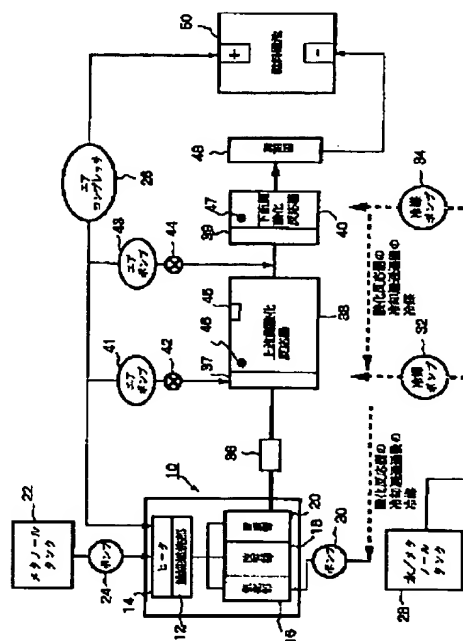
**(54) CARBON MONOXIDE REMOVING DEVICE AND  
METHOD THEREFOR**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To surely reduce the carbon monoxide concn. in a hydrogen rich gaseous fuel and supplied to a fuel cell to less than 100ppm and to allow the cell to stably exhibit excellent power generating performance.

**CONSTITUTION:** The oxidation reactors 38 and 40 carrying a selective oxidation catalyst for preferentially activating the carbon monoxide oxidation reaction are connected on the upstream and downstream sides of a gaseous fuel flow. An appropriate amt. of air is introduced into the downstream oxidation reactor in accordance with the oxygen concn. in the upstream oxidation reactor detected by a sensor 45, and the reformed gas treated in the upstream oxidation reactor is reoxidized to reduce the carbon monoxide concn. in the gas.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO



No English

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-133702

(43) 公開日 平成8年(1996)5月28日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 3/58				
B 0 1 J 23/38	A			
C 0 1 B 31/20	A			
H 0 1 M 8/06	G			

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平6-288613

(22) 出願日 平成6年(1994)10月31日

(71) 出願人 591261509

株式会社エクォス・リサーチ

東京都千代田区外神田2丁目19番12号

(71) 出願人 000100768

アイシン・エイ・ダブリュ株式会社

愛知県安城市藤井町高根10番地

(72) 発明者 白石 剛一

東京都千代田区外神田2丁目19番12号 株

式会社エクォス・リサーチ内

(72) 発明者 古田 明子

愛知県安城市藤井町高根10番地 アイシ

ン・エイ・ダブリュ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 ▲桑▼原 史生

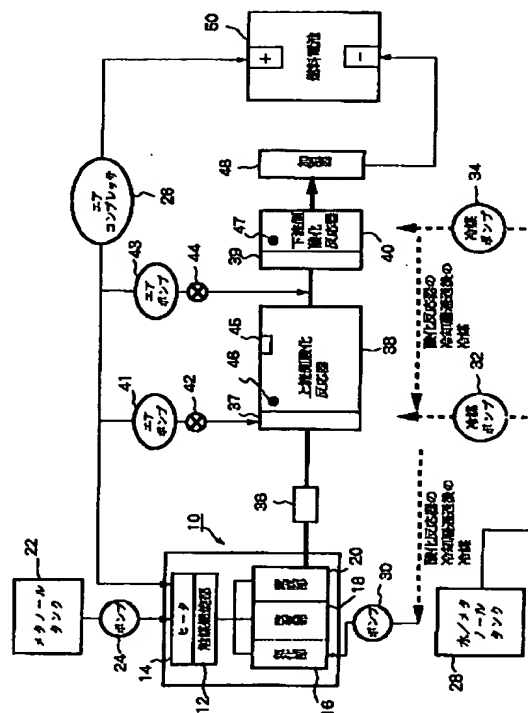
最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 一酸化炭素除去装置および方法

## (57) 【要約】

【目的】 燃料電池に供給される水素リッチな燃料ガス中の一酸化炭素濃度を確実に100ppm以下に低減させ、優れた発電性能を安定的に発揮させる。

【構成】 一酸化炭素酸化反応を優先的に活性化させる選択酸化触媒を担持する酸化反応器38、40が燃料ガスの流れ方向上流側と下流側に直列して接続される。センサ45により検出された上流側酸化反応器内の酸素濃度に応じて、適正量の空気が下流側酸化反応器に導入され、上流側酸化反応器にて処理された後の改質ガスを再度酸化処理して含有一酸化炭素濃度低減させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素リッチな燃料ガス中の一酸化炭素を酸化除去する一酸化炭素除去装置であって、前記燃料ガス中の一酸化炭素を選択的に酸化除去する酸化触媒が担持される第1および第2の酸化反応部が前記燃料ガスの流れ方向に直列に接続され、前記第1の酸化反応部の上流側には前記燃料ガスと共に酸化剤ガスを供給する第1の供給手段が接続され、前記第2の酸化反応部の上流側には前記第1の酸化反応部にて処理された後の前記燃料ガスと共に新たな酸化剤ガスを供給する第2の供給手段が接続されてなることを特徴とする一酸化炭素除去装置。

【請求項2】 前記第1の酸化反応部内の酸素濃度を検出する酸素濃度検出手段と、前記酸素濃度検出手段により検出された酸素濃度に基づいて前記第2の供給手段による酸化剤ガス供給量を調整する調整手段と、が更に設けられることを特徴とする請求項1の一酸化炭素除去装置。

【請求項3】 前記第1の酸化反応部と前記第2の酸化反応部の反応容積比が5:1〜20:1であることを特徴とする請求項1または2の一酸化炭素除去装置。

【請求項4】 水素リッチな燃料ガス中の一酸化炭素を酸化除去する一酸化炭素除去方法であって、前記燃料ガスと共に酸化剤ガスを導入して一酸化炭素を選択的に酸化除去する酸化触媒の作用下で酸化反応を進行させて前記燃料ガス中の一酸化炭素濃度を低減させ、前記酸化反応が進行して酸化剤ガス量が希薄となった結果還元反応が開始されるようになった後に、新たな酸化剤ガスを補給して上記酸化反応を再開させることを特徴とする一酸化炭素除去方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は一酸化炭素除去装置および方法に関し、特に、リン酸型燃料電池や固体高分子電解質型燃料電池のように比較的低温で作動する燃料電池に供給する水素リッチガス中の一酸化炭素を常に低濃度に保持するために用いられる一酸化炭素除去装置および方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】電解質の両側に燃料極と酸化極とを配し、これら燃料極と酸化極とにそれぞれ水素と酸素とを供給することによって電池反応を得る燃料電池発電装置において、発電効率を高め、大気汚染を防止するために、燃料極にはできるだけ水素リッチなガスを供給することが望ましい。

【0003】このために、メタノール等の炭化水素またはアルコール類を主成分とする原燃料ガスを改質触媒の作用により改質して水素リッチな改質ガスを生成させる改質装置を燃料電池に前置して設けることが行われているが、この改質反応で副生してくる一酸化炭素によって

燃料電池の電極触媒(Pt)が被毒して燃料電池の性能を低下させてしまう。特に、近年開発が進んでいる高特性のリン酸型燃料電池や固体高分子電解質型燃料電池は比較的低温度域で作動するため、触媒毒に起因する特性低下が大きい。

【0004】そこで、改質反応直後の改質ガス中には約1%含まれている一酸化炭素濃度を、燃料電池の燃料極に供給する時点では100ppm未満にまで低減させる必要があり、たとえば特開平3-276577号公報においては、改質装置と燃料電池との間に、改質ガス中の一酸化炭素を選択的に燃焼させる酸化触媒(主にPt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等)を充填してなる一酸化炭素除去装置を設けることが提案されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記従来技術における一酸化炭素除去装置において用いられる酸化触媒による一酸化炭素酸化反応の活性温度域は100〜200℃であり、酸化触媒がこの温度範囲に保持されていれば、改質ガス中の一酸化炭素濃度を100ppm以下に低減させて燃料電池の燃料極に供給することが可能であると考えられていた。

【0006】ところが、一酸化炭素酸化反応のために改質ガスと共に一酸化炭素除去装置に供給される酸化剤ガス(空気)中の酸素は、一酸化炭素酸化反応(CO+1/2O<sub>2</sub>→CO<sub>2</sub>)の進行によって消費され、酸素濃度が希薄となると、上記温度条件においては上記酸化触媒上で、改質反応において生成した二酸化炭素が主成分である水素に還元されて一酸化炭素を発生させる反応(CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>→CO+H<sub>2</sub>O)が優先的に進行するようになる。特に燃料電池での負荷が少ない場合には、改質ガスの流量も絞られるため、上記還元反応が比較的早期に開始される。

【0007】この還元反応の進行を防ぐために、常に一酸化炭素に対して過剰量の空気を一酸化炭素除去装置の酸化触媒担持体の上流側に供給することも考えられるが、この場合には、過剰分の酸素が改質ガス中の水素と爆発的に反応する危険性が高くなって安全上問題となるだけでなく、過剰量の水素により一酸化炭素のみならず水素の酸化反応も並行するために改質ガス中の水素が消費されてしまう。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】そこで本発明は上記した従来技術の問題点を解消し、一酸化炭素除去装置での処理後の燃料ガスにおける一酸化炭素濃度を確実に100ppm未満、ひいては数ppmにまで低減して燃料電池に供給することを目的とする。

【0009】この目的を達成するため、本発明は、水素リッチな燃料ガス中の一酸化炭素を酸化除去する一酸化炭素除去装置であって、前記燃料ガス中の一酸化炭素を選択的に酸化除去する酸化触媒が担持される第1および

第2の酸化反応部が前記燃料ガスの流れ方向に直列に接続され、前記第1の酸化反応部の上流側には前記燃料ガスと共に酸化剤ガスを供給する第1の供給手段が接続され、前記第2の酸化反応部の上流側には前記第1の酸化反応部にて処理された後の前記燃料ガスと共に新たな酸化剤ガスを供給する第2の供給手段が接続されてなることを特徴とする。

【0010】好ましくは、前記第1の酸化反応部内の酸素濃度を検出する酸素濃度検出手段と、前記酸素濃度検出手段により検出された酸素濃度に基づいて前記第2の供給手段による酸化剤ガス供給量を調整する調整手段と、が更に設けられる。

【0011】第1の酸化反応部は、燃料改質装置から導入される改質ガス中の1%程度の高い一酸化炭素濃度を100～数100ppm程度の低濃度にまで低減し、第2の酸化反応部は、第1の酸化反応部を経て100～数100ppm程度とされた低濃度を更に数ppmの極低濃度にまで低減する。したがって、第1の酸化反応部は第2の酸化反応部よりも大きな処理能力を有するものでなければならない。また、第2の酸化反応部における反応部容積が大きすぎると、第1の酸化反応部における同様に、酸素量低下による還元反応が起こり得る。これらの要因により、第1の酸化反応部と第2の酸化反応部との反応容積比は5:1～20:1の範囲とすることが好適であると考えられる。

【0012】また、本発明による一酸化炭素除去方法は、水素リッチな燃料ガス中の一酸化炭素を酸化除去する一酸化炭素除去方法であって、前記燃料ガスと共に酸化剤ガスを導入して一酸化炭素を選択的に酸化除去する酸化触媒の作用下で酸化反応を進行させて前記燃料ガス中の一酸化炭素濃度を低減させ、前記酸化反応が進行して酸化剤ガス量が希薄となった結果還元反応が開始されるようになった後に、新たな酸化剤ガスを補給して上記酸化反応を再開させることを特徴とする。

【0013】

【作用】燃料改質装置からの改質ガスと酸化剤ガスとが一酸化炭素除去装置の上流側に設けられる第1の酸化反応部に導入され、第1の酸化反応部に担持される選択酸化触媒により改質ガス中の一酸化炭素が酸化除去される。酸化反応の進行につれて第1の酸化反応部内の酸素が消費され、第1の酸化反応部の後半部においては、改質ガス中の二酸化炭素が水素により還元されて一酸化炭素を生成する還元反応が起こり、改質ガス中の一酸化炭素濃度が上昇するが、第1の酸化反応部を出た改質ガスは新たな酸化剤ガスと共に第2の酸化反応部に導入され、再度酸化反応を受けて含有一酸化炭素濃度が数ppmにまで低減される。

【0014】

【実施例】図1は本発明の一実施例による一酸化炭素除去装置を用いた燃料電池発電装置のシステム構成を示し

ている。

【0015】燃料改質装置10の燃焼部12には、液体メタノールがタンク22からポンプ24により導入されると共に、エアコンプレッサ26からの空気が導入され、該燃焼部に充填される燃焼触媒上で液体メタノールを燃焼することによって熱源ガスを生成する。本実施例では燃焼触媒による触媒燃焼部12とされているため、該燃焼触媒を活性温度まで加熱するためのヒータ14が設けられている。なお、熱源は上記に特定されるものではなく、たとえば、空気を燃焼助剤として水素ガスや液体メタノールをバーナーで燃焼させて熱源ガスを生成してもよい。熱源ガスは、後述する気化部16、改質部18および変成部20における気化反応、改質反応およびシフト反応のための熱源として用いられる。

【0016】改質原料であるメタノールおよび水の混合液体燃料（混合比1:1～1:4）はタンク28に収容されており、該タンクよりポンプ30により燃料改質装置10の気化部16に導入され、該気化部16にて順次気化された改質燃料ガスが隣接する改質部18の改質触媒上に導入されて、改質反応（ $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}_2$ ）により水素リッチな改質ガスが生成される。

【0017】なお、タンク28内の混合液体燃料を、後述する一酸化炭素除去装置の上流側および／または下流側の酸化反応器においてそれぞれ触媒担持層に隣接して設けられる冷却層に流す冷媒として用いることができる。この場合には、混合液体燃料を冷媒ポンプ32、34を介して冷却層に通過させた後、ポンプ30により気化部16に供給する。

【0018】改質部18は改質触媒の担持体であり、たとえばCu/Znからなる改質触媒が含浸、溶射、電着、スパッタ、塗布等により改質部構造体に担持されている。改質部構造体は前記熱源ガスによって改質触媒の活性温度範囲である250～300℃に保持される。改質触媒の下で改質反応を受けて生成される改質ガスは水素リッチなものではあるが、余剰水蒸気、二酸化炭素および微量（1%程度）の一酸化炭素が含まれている。

【0019】改質反応により生成された改質ガスは、改質部18から隣接する変成部20に導入され、変成触媒の下でのシフト反応（ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ ）により一酸化炭素が除去され、改質ガス中の一酸化炭素濃度が100ppm程度にまで低減される。シフト反応の活性温度範囲は150～230℃であり、変成部での加熱源として前記熱源ガスが利用される。

【0020】変成部20におけるシフト反応を経た改質ガスは、流量計36でガス流量が検知された後、上流側酸化反応器38のガス導入マニホールド37に導入される。ガス導入マニホールド37には、エアコンプレッサ26からの空気がエアポンプ41およびバルブ42を介して導入され、改質ガスと混合される。

10

20

30

40

50

【0021】上流側酸化反応器38にて処理された後の改質ガスは、エアコンプレッサ26からエアポンプ43およびバルブ44を経て供給される空気と共に、下流側酸化反応器40のガス導入マニホールド39に導入される。

【0022】上流側酸化反応器38および下流側酸化反応器40は、ガス導入マニホールド37、39に隣接して、たとえば、触媒充填層と冷媒が通過せしめられる冷却層とが交互に積層された積層構造体を設けることによって構成される。あるいは、一つの触媒充填体の周囲に冷媒が流れる冷却管を配するように構成することもできる。

【0023】触媒充填層には、Pt, Ru, Pd, Rh等の貴金属を粒状の $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ 等に担持させたものが充填される。あるいは、上記貴金属をハニカム構造体に担持させたものを触媒充填層としてもよい。上記酸化触媒は、その活性温度域(100~200℃)において、一酸化炭素を酸化させる反応( $CO + 1/2 O_2 \rightarrow CO_2$ )を優先的に活性化するので、改質ガス中の含有一酸化炭素濃度を低減させることができる。なお、酸化触媒の充填方法や種類は限定的ではなく、また、上流側酸化反応器38と下流側酸化反応器40とで異なる酸化触媒の充填方法や種類を採用してもよい。

【0024】酸化反応器38、40における冷却層には、触媒充填層に担持される酸化触媒を上記活性温度域に保持すべく冷却するために、それぞれ所定の冷媒が導入される。冷媒としては冷却水その他任意のものをを用いることができるが、前述のように、これら冷媒としてタンク28内の水/メタノール混合液を用いるものとし、冷媒ポンプ32、34を介して冷却層に導入し、冷却層通過後の冷媒をポンプ30により燃料改質装置10の気化部16に供給するように構成してもよい。このように構成することにより、改質原料である水/メタノール混合液が冷媒として酸化反応器38、40の冷却層を流れる間に熱交換により加熱されるので、気化部16における必要熱量が減少される。

【0025】上流側酸化反応器38には、内部の酸素濃度を検出する酸素濃度センサ45が設けられる。また、上流側酸化反応器38および下流側酸化反応器40にはそれぞれ内部温度を検出する温度センサ46、47が設けられる。

【0026】上流側酸化反応器38および下流側酸化反応器40において処理されたことにより含有一酸化炭素濃度が100ppm未満に低減された改質ガスは、恒温水槽およびヒーターよりなる加湿器48に導入された後、固体高分子電解質型燃料電池50の燃料極(一)に供給される。加湿器48において改質ガスが冷却されると共に加湿されるので、燃料電池が50~100℃の最適作動温度域に保持され、かつ、電解質膜に水分補給が

なされてその湿潤状態が維持される。燃料電池50の酸化極(+)には酸化剤ガスとしての空気がエアコンプレッサ26から供給される。

【0027】図2に示すように、流量計36による改質ガス流量、酸素濃度センサ45による上流側酸化反応器38内の酸素濃度、および温度センサ46、47による酸化反応器38、40内の温度を示すそれぞれの検出信号は、コントローラ52に入力される。

【0028】コントローラ52は、酸化反応器38、40内の温度が酸化触媒の活性温度域(100~200℃)以上に昇温したことが温度センサ46、47からの検出信号で知られたとき、冷媒ポンプ32、34からの冷媒吐出量を増大させて、上記触媒活性温度を保持するように制御する。

【0029】またコントローラ52は、流量計36により検出された改質ガス流量に応じて、適正量の空気が上流側酸化反応器38のガス導入マニホールド37に導入されるように、エアポンプ41からの吐出量およびバルブ42の開度を調整する。

【0030】更にコントローラ52は、酸素濃度センサ45により検出された上流側酸化反応器38内の酸素濃度に応じて、適正量の空気が下流側酸化反応器40のガス導入マニホールド39に導入されるように、エアポンプ43からの吐出量およびバルブ44の開度を調整する。

【0031】既述したように、本実施例の一酸化炭素除去装置は上流側酸化反応器38と下流側酸化反応器40とを直列に接続して構成されているが、このような一酸化炭素除去装置により改質ガスを処理することにより、改質ガス中の一酸化炭素濃度は図3に示されるように変化する。

【0032】すなわち、燃料改質装置10を出た時点の改質ガスには約1%の一酸化炭素が含まれているが、その流量に応じた適正量(たとえば $O_2/CO = 1.0 \sim 3.0$ )の空気と共に一酸化炭素除去装置の上流側酸化反応器38に導入されて酸化触媒による酸化反応が進行することにより、含有一酸化炭素濃度が徐々に低減される(領域A)。しかしながら、酸化反応の進行によって導入された空気中の酸素が消費され、上記酸化反応よりもむしろ改質ガス中の水素による還元反応( $CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$ )が活性化され、改質ガス中の含有一酸化炭素濃度は上昇に転ずる(領域B)。つまり、上流側酸化反応器38の内部では、改質ガス中の一酸化炭素濃度は領域Aにおいて減少した後領域Bにおいて増大する。

【0033】改質ガスは次いで下流側酸化反応器40に導入されるが、上流側酸化反応器38内の酸素濃度がセンサ45により検出され、該酸素濃度に応じた適正量の酸化剤ガス(空気)がエアコンプレッサ26からエアポンプ43およびバルブ44を介して下流側酸化反応器4

0に導入されることにより、改質ガス中の一酸化炭素が再度酸化除去され、数ppmのレベルにまで含有一酸化炭素濃度を低減させることができる（領域C）。本発明のように酸化剤ガスを補給しない場合には、併せて図3に点線で示すように、上記還元反応が進行して含有一酸化炭素濃度が大幅に増大してしまう。

#### 【0034】

【発明の効果】本発明によれば、一酸化炭素除去装置を改質ガスの流れ方向上流側と下流側とに直列して接続される第1および第2の酸化反応部で構成し、第1の酸化反応部で処理された後の改質ガスと共に新たな酸化剤ガスを第2の酸化反応部に導入することにより、酸素量低下時に生ずる還元反応を抑制し、改質ガス中の一酸化炭素濃度を確実に100ppm未満、ひいては数ppmにまで低減させることができ、電極触媒の被毒に起因する燃料電池性能低下を防止することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例による一酸化炭素除去装置を \*

\* 含んで構成される固体高分子電解質型燃料電池の概略システム構成図である。

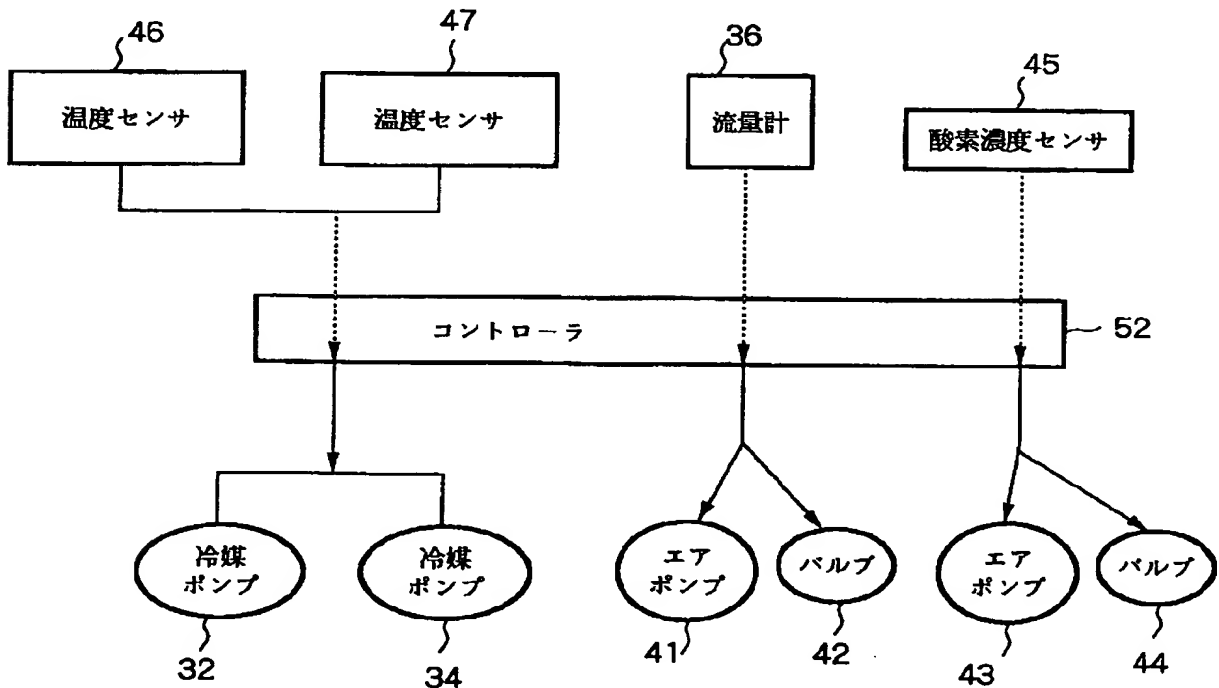
【図2】図1における一酸化炭素除去装置に関連する各要素の制御システムを示す説明図である。

【図3】一酸化炭素除去装置の内部における改質ガス中の一酸化炭素濃度の変化状態を示すグラフである。

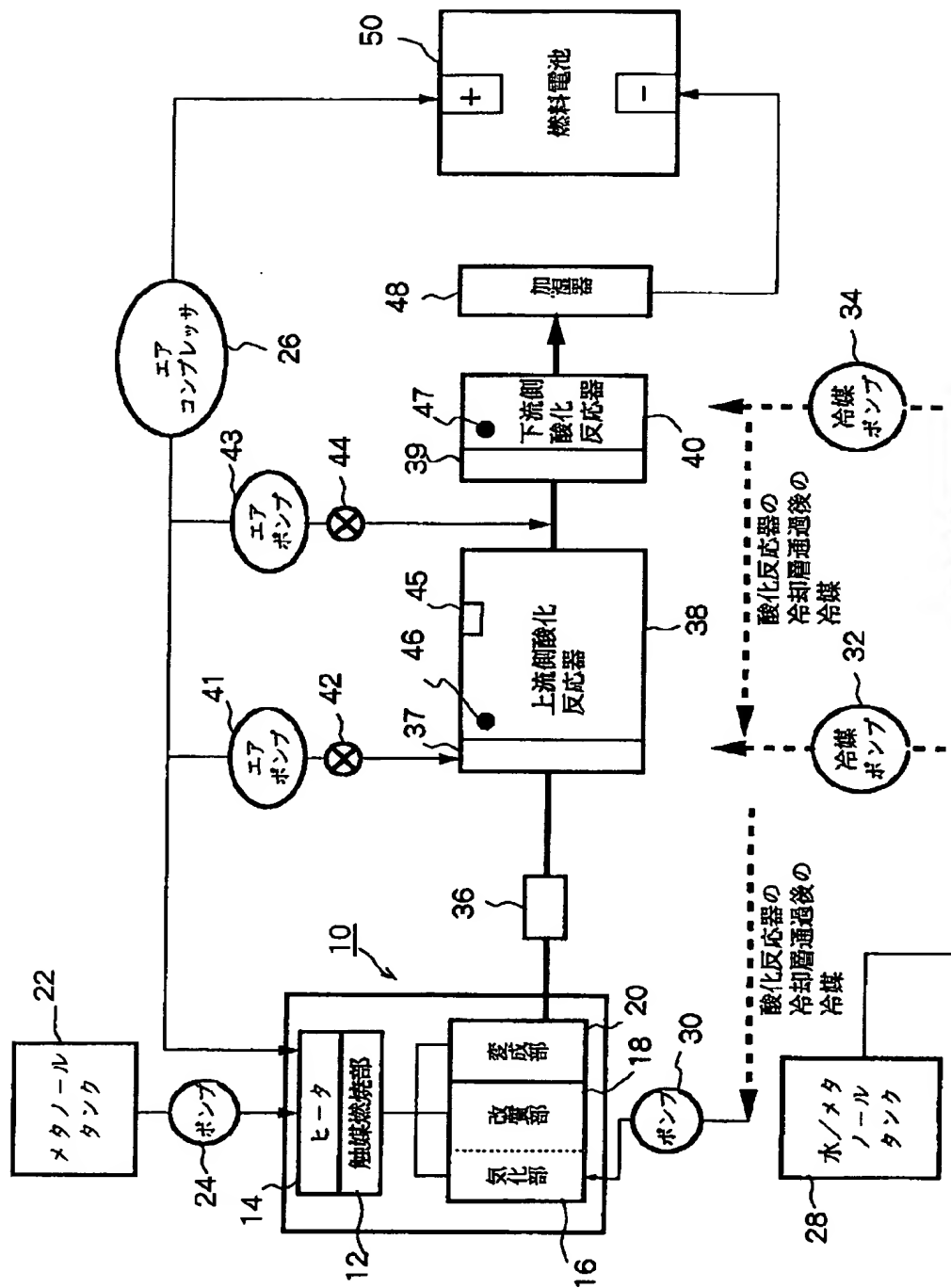
#### 【符号の説明】

- 10 燃料改質装置
- 26 エアポンプ
- 28 原燃料タンク
- 36 改質ガス流量計
- 38 上流側酸化反応器
- 40 下流側酸素反応器
- 41、43 エアポンプ
- 42、44 バルブ
- 45 酸素濃度センサ
- 50 燃料電池
- 52 コントローラ

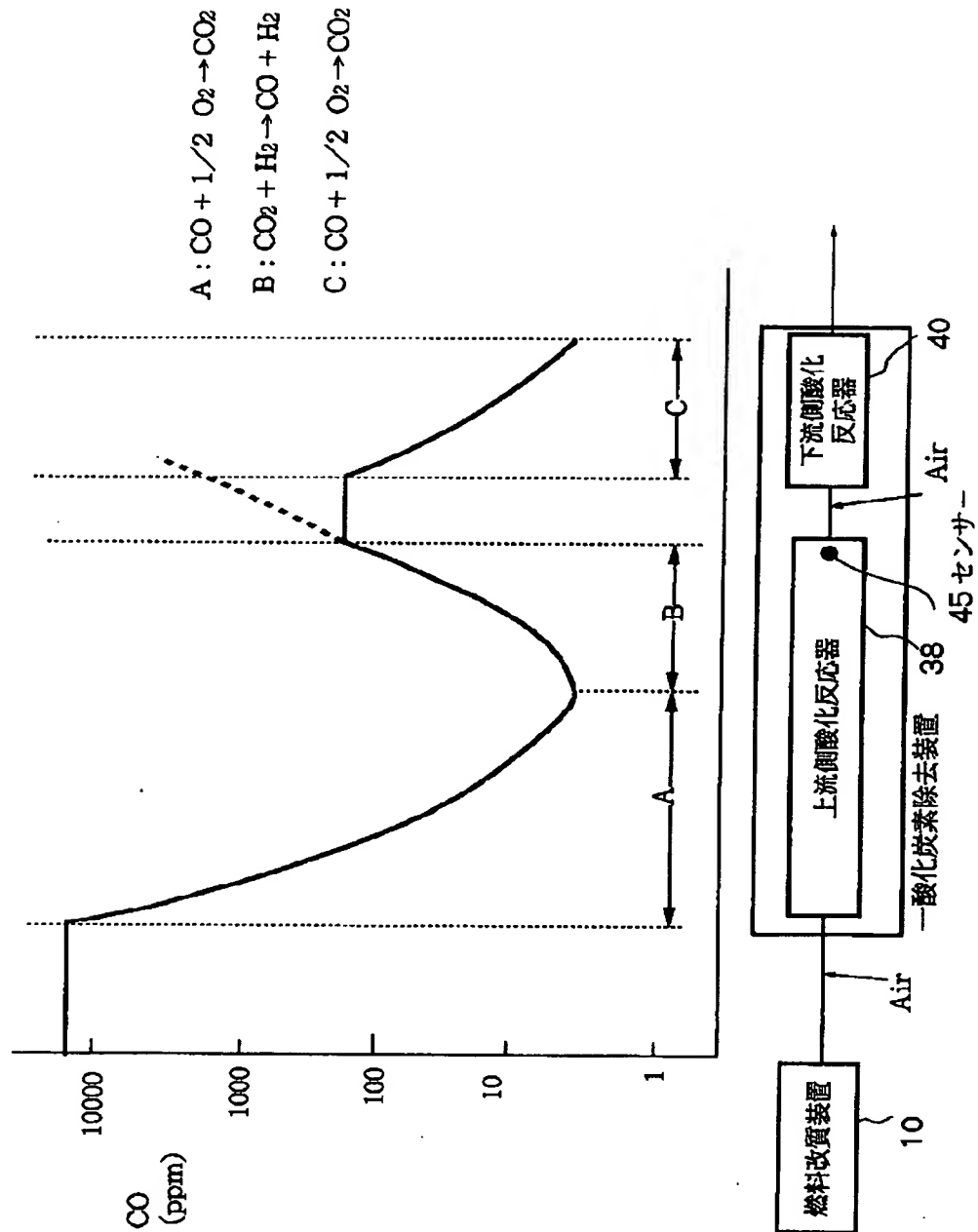
【図2】



【図1】



【図3】



フロントページの続き

(72) 発明者 佐藤 充  
愛知県安城市藤井町高根10番地 アイシ  
ン・エイ・ダブリュ株式会社内